

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



553916

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/094364 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 253/30,  
255/07

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004040

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. April 2004 (16.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 23 803.4 22. April 2003 (22.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTSCH, Michael  
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 38, 67433 Neustadt  
(DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161  
Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochge-  
wanne 93a, 67269 Grünstadt (DE). FLORES, Miguel  
Angel [ES/ES]; Acequia 27, E-28300 Aranjuez (ES).  
JUNGKAMP, Tim [DE/BE]; Magnoliaaan 19, B-2950  
Kapellen (BE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler  
Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). SCHEIDEL, Jens  
[DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).  
SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117  
Limburgerhof (DE). KUNSMANN-KEITEL, Dagmar,  
Pascale [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 67117 Limburgerhof  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE ISOMERIZATION OF CIS-2-PENTENENITRILE TO FORM TRANS-3-PENTENENITRILE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ISOMERISIERUNG VON CIS-2-PENTENNITRIL ZU TRANS-3-PENTENNITRIL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the isomerization of 2-pentenitrile to form trans-3-pentenitrile in the pres-  
ence of aluminium oxide as a catalyst. The invention is characterised in that the BET surface of the aluminium oxide is at least 50  
m<sup>2</sup>/g.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Alumi-  
numoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.

WO 2004/094364 A1

## Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 10 Bei der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril, das eine wichtige Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polyamiden darstellt, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators entsteht bekanntermaßen als Nebenprodukt cis-2-Pentennitril. Dieses cis-2-Pentennitril kann üblicherweise – im Gegensatz zu 3-Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril - in Gegenwart eines der genannten Ni(0) enthal-
- 15 tenden Katalysatoren nicht zu Adipodinitril hydrocyaniert werden und senkt somit die Ausbeute bei der Adipodinitril-Synthese.

Wünschenswert ist es demnach, das cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril zu isom-

20 risieren, um dieses dann wieder in die Adipodinitril-Synthese zurückführen zu können.

US 3,526,654 offenbart die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Natrium-Calcium-Silicat, wobei diese Katalysatoren in verschiedenen Modifikationen vorliegen können, in Flüssig- oder Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 25°C bis 500°C. In Beispiel 3 wird die

25 genannte Isomerisierung an Aluminiumoxid bei Raumtemperatur in der Flüssigphase beschrieben, wobei nach 6 Monaten ein Umsatz von 40 % beobachtet wurde. Diese Reaktionszeit ist für ein technisches Verfahren jedoch unwirtschaftlich.

Üblicherweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Anhebung der Reaktions-

30 temperatur erhöht werden. Diese Maßnahme ist in der vorliegenden Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril nicht zweckdienlich, da bekanntermaßen im Falle von Pentennitrilen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb des in US 3,526,654 offenbarten Temperaturbereichs zur Bildung einer technisch inakzeptabel hohen Menge an Oligomeren und Polymeren führt.

## 2

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

5 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte cis-2-Pentennitril kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden, beispielsweise nach dem bereits eingangs beschriebenen Verfahren als Nebenprodukt bei der Hydrocyanierung von 3-  
10 Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril oder deren Gemische, oder ein solches 3-Pentennitril enthaltenden Mischungen, zu Adipodinitril.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren in ein solches Hydrocyanierungsverfahren zur Herstellung von Adipodinitril integriert werden.  
15

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform kann eine solche Integration erfolgen, indem man

- 20 a) 3-Pentennitril oder eine Mischung, enthaltend 3-Pentennitril, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators nach an sich bekannten Verfahren zu Adipodinitril hydrocyaniert unter Erhalt von cis-2-Pentennitril als Nebenprodukt,
- 25 b) von der Produktmischung cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation,
- 30 c) cis-2-Pentennitril aus Schritt b) nach einem erfindungsgemäßen Verfahren isomerisiert unter Erhalt eines Produktstroms enthaltend trans-3-Pentennitril, daneben möglicherweise trans-2-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril,
- d) von dem in Schritt c) erhaltenen Produktstrom gegebenenfalls enthaltenes cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation, und in Schritt c) zurückführt unter Erhalt eines Reststroms,
- 35 e) den in Schritt d) erhaltenen Reststrom in Schritt a) zurückführt.

## 3

Vorzugsweise kann man in Schritt a) als Ni(0) enthaltenen Katalysator einen solchen einsetzen, der neben Ni(0) weiterhin einen mehrbindigen Liganden, insbesondere einen Chelatliganden, der mehrere, wie zwei oder drei, zur Bindung an das besagte Ni(0) fähige dreibindige Phosphoratome, die unabhängig voneinander als Phosphin, 5 Phosphinit, Phosphonit oder Phosphit vorliegen können, aufweist. Besonders vorteilhaft sollte der Katalysator weiterhin eine Lewissäure enthalten. Derartige Katalysatorsysteme sind an sich bekannt.

Erfindungsgemäß führt man die Isomerisierung in Gegenwart von Aluminiumoxid als 10 Katalysator durch, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise mindestens 70 m<sup>2</sup>/g, insbesondere mindestens 100 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Vorteilhaft sollte das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise höchstens 350 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens 300 m<sup>2</sup>/g, aufweisen. 15

Unter der BET-Oberfläche wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die spezifische Oberfläche bestimmt durch Messung der physisorbierten Gasmenge nach dem in: Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) Seite 309 beschriebenen Verfahren verstanden. 20

Das Aluminiumoxid kann in reiner Form vorliegen.

Es ist möglich, Aluminiumoxid einzusetzen, das weitere Verbindungen enthält, wie Seltenerdnoxide, beispielsweise Ceroxid, Praseodymoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, 25 Eisenoxid, Alkalioxide, Erdalkalioxide oder deren Gemische. Solche Verbindungen können in Mengen von mindestens 10 Gew.-ppm bis höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Aluminiumoxid und solchen Verbindungen, enthalten sein.

Weiterhin können neben dem Oxid-Anion weitere Anionen, wie Hydroxid-Anionen, vor- 30 liegen.

Die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril kann vorteilhaft bis Teilumsatz durchgeführt werden unter Erhalt einer Mischung, die cis-2-Pentennitril und trans-3-Pentennitril enthält. Üblicherweise kann die Produktmischung weitere isomere

Pentennitrile, wie trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-Butennitril oder deren Gemische, enthalten.

- 5 Von einer solchen Mischung kann nicht umgesetztes cis-2-Pentennitril vorteilhaft abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. Der an cis-2-Pentennitril abgereichte Reststrom kann vorzugsweise einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

Es ist auch möglich, die bei der Isomerisierung erhaltene Produktmischung ohne Anreicherung von cis-2-Pentennitril einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

- 10 Eine Isomerisierung in der Gasphase ist möglich; in einer vorteilhaften Ausführungsform kommt die Isomerisierung in der Flüssigphase in Betracht.

Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 120°C betragen.

15

Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte höchstens 250°C, vorzugsweise höchstens 200°C betragen.

- 20 Die Isomerisierung kann in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels, insbesondere eines gegenüber den Pentennitrilen hinsichtlich der erfindungsgemäßen Isomerisierung inerten flüssigen Verdünnungsmittels, wie eines Kohlenwasserstoffs, durchgeführt werden. Bevorzugt kommt eine Isomerisierung in Abwesenheit eines solchen flüssigen Verdünnungsmittels in Betracht.

- 25 Beispiele 1-5

cis-2-Pentennitril (Reinheit 98%) wurde mit 10 Gew.-%, bezogen auf cis-2-Pentennitril, Aluminiumoxid-Pulver versetzt und bei Normaldruck 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt (126-144°C, Temperatur erhöhte sich im Verlaufe fortschreitenden Umsatzes).

30

Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel	BET-OF [m <sup>2</sup> /g]	c-2PN [Gew.-%]	t-2PN [Gew.-%]	t-3PN [Gew.-%]	c-3PN [Gew.-%]	Oligomere [Gew.-%]
Vgl.-Bsp. 1	31,5	94,06	0,75	2,97	0,70	0
1	72	70,25	15,07	10,96	2,17	0
2	106	57,24	19,95	17,89	3,23	0,17
3	250	56,04	19,18	19,27	3,12	0,84
4	349	39,3	34,1	18,5	5,1	1,4

Tabelle 1

BET-OF: BET-Oberfläche des jeweiligen Aluminiumoxids

5 c-2PN: cis-2-Pentennitril

t-2-PN: trans-2-Pentennitril

t-3-PN: trans-3-Pentennitril

c-3-PN: cis-3-Pentennitril

Die zu 100 % fehlenden Mengen sind Reste, z.B. isomere Nitrile.

10

Aus Vergleichsbeispiel 1 ist ersichtlich, dass mit einem Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 31,5 [m<sup>2</sup>/g] keine technisch akzeptablen Isomerisierungsumsätze erzielt wurden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 70 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m<sup>2</sup>/g aufweist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Isomerisierung in flüssiger Phase durchführt.  
15
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 50°C und 250°C durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/004040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C253/30 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 526 654 A (HILDEBRAND GARY PLANT) 1 September 1970 (1970-09-01) *das ganze Dokument; insbesondere Beispiele 1 und 4 und die Ansprüche*	1-5
A	US 3 852 325 A (KING C) 3 December 1974 (1974-12-03) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents .

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2004

Date of mailing of the international search report

14/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lorenzo Varela, M.J.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004040

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3526654	A	01-09-1970	NONE	
US 3852325	A	03-12-1974	BE 819265 A1	28-02-1975
			CA 1021350 A1	22-11-1977
			DE 2441257 A1	06-03-1975
			FR 2242376 A1	28-03-1975
			GB 1436511 A	19-05-1976
			IT 1020256 B	20-12-1977
			JP 50050319 A	06-05-1975
			NL 7411458 A	04-03-1975

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004040

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C253/30 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 526 654 A (HILDEBRAND GARY PLANT) 1. September 1970 (1970-09-01) *das ganze Dokument; insbesondere Beispiele 1 und 4 und die Ansprüche*	1-5
A	US 3 852 325 A (KING C) 3. Dezember 1974 (1974-12-03) das ganze Dokument	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lorenzo Varela, M.J.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3526654	A	01-09-1970	KEINE		
US 3852325	A	03-12-1974	BE	819265 A1	28-02-1975
			CA	1021350 A1	22-11-1977
			DE	2441257 A1	06-03-1975
			FR	2242376 A1	28-03-1975
			GB	1436511 A	19-05-1976
			IT	1020256 B	20-12-1977
			JP	50050319 A	06-05-1975
			NL	7411458 A	04-03-1975